ÜBER ELEKTROCHEMISCH DARGESTELLTE PERPHOSPHATE

ERNST GUTZWILLER

1928

Über elektrochemisch dargestellte Perphosphate

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Gutzwiller
aus Therwil (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 15. Februar 1927.

Prof. Dr. *Fr. Fichter*
Dekan.

Herrn *Ernst Gutzwiller* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 15. Februar 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 15. Februar 1927 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI
Fasciculus Secundus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Über elektrochemisch dargestellte Perphosphate [1]).

Als vor neun Jahren[2]) im hiesigen Laboratorium zum ersten Mal Salze der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ und der Phosphormonopersäure H_3PO_5 durch Elektrolyse von kaliumfluoridhaltigen Kalium-orthophosphatlösungen gewonnen wurden, suchten wir nach einer Erklärung für die elektrochemische Bildung der beiden sauerstoffreichen Verbindungen. Dabei leitete uns der Grundgedanke, dass die elektrochemischen Reaktionen auf dieselben Vorgänge zurückzuführen sind wie die rein chemischen Reaktionen. Da zu jener Zeit die chemische Darstellung der Phosphormonopersäure und der Perphosphorsäure nur durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Phosphorsäureanhydrid[3]) bekannt war, so glaubten wir annehmen zu müssen, dass auch bei der elektrochemischen Darstellung an der Anode als erste Reaktionsstufe eine Anhydrisierung erfolge; in dieser Meinung wurden wir bestärkt durch die Beobachtung, dass kaliumfluoridhaltiges Kaliumpyrophosphat an der Anode ebenfalls Kaliumperphosphat liefert.

Salze der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure entstehen nun auch durch die Einwirkung von Fluorgas[4]) auf Lösungen von Phosphaten, wobei zuerst nach

$$2\,K_2HPO_4 + F_2 = K_4P_2O_8 + 2\,HF$$

zwei Molekeln zum Perphosphat zusammengehängt, aber teilweise schon während des Bildungsprozesses durch Hydrolyse wieder gespalten werden zu Phosphormonopersäure:

$$K_4P_2O_8 + H_2O = K_2HPO_5 + K_2HPO_4$$

Damit ist die gesuchte rein chemische Parallele zum elektrochemischen Perphosphatprozess gefunden, und wir stehen nun nicht an, jenen ganz in der Art der Persulfatbildung aufzufassen als eine Oxydation durch den anodischen Sauerstoff

$$2\,K_2HPO_4 + O = K_4P_2O_8 + H_2O.$$

Selbstverständlich steht eine Formulierung in Ionen

$$2\,PO_4''' + 2\,\text{Farad} = P_2O_8''''$$

---

[1]) Auszug aus der handschriftlichen Dissertation von *Ernst Gutzwiller*, Basel 1927.

[2]) *Fr. Fichter* und *Jakob Müller*, Helv. **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter* und *Antonio Rius y Mirò*, Helv. **2**, 3 (1919).

[3]) *J. Schmidlin* und *Paul Massini*, B. **43**, 1162 (1910).

[4]) *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen*, Helv. **10**, 559 (1927).

nicht im Widerspruch zur Auffassung als Oxydation, wie wir das an andern Beispielen kürzlich[1]) erörtert haben.

An Stelle der Hydrolyse der Perphosphate erwogen wir damals ferner die Möglichkeit einer direkten Oxydation des Perphosphats zum Salz der Phosphormonopersäure. Auf Grund einer Regel, welche *J. Böeseken* und *H. Gelissen*[2]) für organische Di-acyl-peroxyde aufgestellt haben, werden die Peroxyde umso langsamer hydrolysiert, je beständiger das zugehörige Säureanhydrid ist. Angesichts der sehr grossen Beständigkeit der Pyrophosphate und der relativ grossen Beständigkeit der Pyrophosphorsäure in wässriger Lösung hätte man also erwarten dürfen, dass Perphosphate der Hydrolyse einen grösseren Widerstand entgegensetzen als z. B. Persulfate. Die Beobachtung, dass sowohl bei der Elektrolyse als bei der Fluorierung der Phosphate jedesmal Salze der Phosphormonopersäure entstehen, zeigt aber, dass im Gegenteil die Hydrolyse hier leicht stattfindet. Vermutlich befördern sowohl bei der Fluorierung als bei der Elektrolyse die lokal sich einstellende Säuerung und Temperaturerhöhung diese Hydrolyse, wobei noch schwer zu deutende individuelle Einflüsse der vorhandenen Kationen (vgl. bei Rubidiumperphosphat und Ammoniumperphosphat) mitwirken.

Der Umwandlung von Perphosphorsäure in Phosphormonopersäure in saurer Lösung stellt sich gegenüber eine allerdings nur unvollkommene, beim Stehen alkalischer Lösungen eintretende Rückbildung von Perphosphaten, die sich vollzieht, während die Phosphormonopersäure zerfällt. Wir haben sie speziell beim Rubidiumsalz analytisch festgestellt.

Die Bildung von Perphosphaten aus Pyrophosphaten an der Anode und mit Fluor wird am einfachsten aufgefasst als eine direkte Sauerstoffzufuhr nach

$$K_4P_2O_7 + O = K_4P_2O_8,$$

wozu die Bildung von Persulfaten durch Oxydation von Pyrosulfaten mit Hydroperoxyd nach *M. le Blanc* und *R. Zellmann*[3]), sowie die Oxydation von Pyroschwefelsäure mit Ozon zu Perschwefelsäure und Sulfomonopersäure nach *A. Rius y Miró*[4]) Parallelen bilden.

2. *Verbesserte Darstellung des Kalium-perphosphats*[5]).

Bei der elektrochemischen Darstellung des Kalium-perphosphats nach *Fichter* und *Rius* wurde es als Nachteil empfunden, dass die aufgewendete Stromarbeit immer zum Teil für die Bildung des unbeständigen Salzes der Phosphormonopersäure verloren ging. Um nun die Konzen-

[1]) *Fr. Fichter*, Chem. Weekbl. **23**, 306, 307 (1926); J. chim. phys. **23**, 491, 493 (1926).
[2]) Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 627 (1925).
[3]) Z. El. Ch. **29**, 181 (1923).
[4]) Helv. **3**, 358 (1920).
[5]) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

tration an Tetrakalium-perphosphat möglichst hoch zu bringen, wurde in drei Intervallen elektrolysiert, eine Methode, die wir zuerst am weiter unten zu beschreibenden Ammonium-perphosphat ausprobiert haben.

302,2 g Monokalium-orthophosphat KH_2PO_4, 198 g Kaliumhydroxyd, 120 g Kaliumfluorid und 0,355 g Kaliumchromat werden zum Liter gelöst. Die Lösung ist 2,22-molar in Bezug auf PO_4'''; das Verhältnis von Kalium-ion zu Phosphat-ion (abgesehen vom Kaliumfluorid) liegt etwas jenseits der Mitte zwischen den Formeln K_2HPO_4 und K_3PO_4 und entspricht der Zusammensetzung $2\,K_2HPO_4 + 3\,K_3PO_4$.

215 cm³ dieser Lösung werden in einer Platinschale elektrolysiert, wobei die Temperatur durch äussere Kühlung unter 14° gehalten wurde, und als Kathode ein gekrümmter rasch rotierender Platindraht diente. Die anodische Stromdichte betrug 0,023 Amp./cm². Nach 3 Stunden wird unterbrochen, und der Elektrolyt über Nacht bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Dadurch zerfällt das Salz der Phosphormonopersäure unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung von Kalium-orthophosphat und unter Bildung einer gewissen Menge Kalium-perphosphat; das schon vorhandene Kalium-perphosphat bleibt erhalten. 2 cm³ der Lösung verbrauchten nach Zusatz von Kaliumjodid und 2-n. Schwefelsäure und nach gelindem Erwärmen 20,21 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung entsprechend einer Ausbeute von 37,634 g $K_4P_2O_8$ im Gesamtvolum oder 45,53% Stoffausbeute. Nach einer zweiten Elektrolyse von 2 Stunden Dauer lässt man von Neuem über Nacht stehen; 2 cm³ des Elektrolyten verbrauchen nun 32,16 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 59,3354 g $K_4P_2O_8$ in 213 cm³ Lösung oder 72,45% Stoffausbeute. Eine dritte Elektrolyse von einer Stunde ergab nach dem Stehen über Nacht mit 2 cm³ des Elektrolyten einen Verbrauch von 35,36 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalt von 64,6263 g $K_4P_2O_8$ in 211 cm³ oder 79,65% Stoffausbeute. Damit ist die Konzentration des noch vorhandenen bezw. des aus dem Salz der Phosphormonopersäure zurückgebildeten Kalium-orthophosphats soweit gesunken, dass die Fortsetzung der elektrochemischen Oxydation nur mit unverhältnismässig grossem Stromaufwand gelänge; man kann dann freilich die Stoffausbeute bis auf etwa 85% treiben. Am besten unterbricht man aber nach der dritten Elektrolyse und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Rühren ein, indem man gleichzeitig einen Luftstrom auf die Oberfläche der Lösung bläst, so dass ihre Temperatur nicht höher als 80° steigt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Perphosphat kann durch dreimaliges Umkrystallisieren auf einen Gehalt von 96,4—99,8% gebracht werden; die Mutterlaugen werden mit Hilfe einer Porzellanzentrifuge ausgeschleudert.

Wir haben das Kalium-perphosphat geprüft nach den von *M. le Blanc* und *R. Zellmann*[1]) angegebenen Reaktionen, die zur Unter-

[1]) Z. El. Ch. **29**, 193 (1923).

scheidung von echten konstitutiven Persalzen und von Additionsverbindungen mit Hydroperoxyd dienen. Kalium-perphosphat gibt mit Kaliumjodidlösung ganz allmählich eine Jodabscheidung, aber keine Sauerstoffentwicklung; die letztere wäre charakteristisch für Wasserstoffperoxyd und seine Additionsprodukte. Alle Versuche, aus Kaliumperphosphat durch Erhitzen im Vakuum oder durch Schütteln des festen Präparates mit reinem Äther Wasserstoffperoxyd abzutrennen, schlugen fehl; dies lässt ebenfalls darauf schliessen, dass im Kaliumperphosphat ein konstitutives Persalz vorliegt.

A. Blankart[1]) hat eine Reihe von Sauerstoffträgern vergleichsweise auf ihr qualitatives Verhalten geprüft, und dabei auch Additionsprodukte von Hydroperoxyd an Natrium-orthophosphat und an Natriumpyrophosphat untersucht. Von diesen unterscheidet sich das Kaliumperphosphat hauptsächlich scharf durch sein Verhalten gegen Silbernitrat, mit dem es einen im ersten Moment schwarzen, und dann unter Sauerstoffentwicklung gelb werdenden Niederschlag liefert (vgl. Abschnitt 9), während die Wasserstoffperoxyd-additionsprodukte einfach die Silbersalze der ihnen zugrunde liegenden Phosphorsäuren geben.

3. Rubidium-perphosphat.

Von der Vermutung ausgehend, dass, wie bei den Persulfaten[2]), die Salze der Alkalimetalle von höherem Atomgewicht sich ebenfalls zur elektrochemischen Darstellung von Perphosphaten eignen müssten, unternahmen schon *Fr. Fichter* und *J. Müller*[3]) orientierende Versuche mit Rubidiumphosphat. Wir haben das Problem von neuem angepackt und gründlich durchgearbeitet. Leider erwies sich das Rubidiumperphosphat als arg leicht löslich und zerfliesslich, so dass eine flotte Darstellung des festen Salzes mit guter Ausbeute nicht gelingt.

Di-rubidium-orthophosphat, $Rb_2HPO_4 + H_2O$, wurde nach *v. Berg*[4]) dargestellt; es erwies sich als rein.

0,4132 g Subst. gaben 0,1636 g $Mg_2P_2O_7$[5])

$Rb_2HPO_4 \cdot H_2O$ Ber. PO_4''' 33,33 Gef. PO_4''' 33,78%

85,5 g (= 0,3 Mol) Di-rubidium-orthophosphat, 7,07 g Rubidiumfluorid (= 0,067 Mol) und 0,0938 g Rubidiumchromat wurden zu 100 cm³ aufgelöst und in Portionen zu 5 cm³ im Platintiegel elektrolysiert, während von aussen mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde, und ein dicker Platindraht als Kathode diente. Die Strommenge wurde coulombmetrisch gemessen. Nach beendeter Elektrolyse wurde mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumjodid[6]) versetzt, und sofort mit Natrium-

[1]) Helv. **6**, 233 (1923).

[2]) *A. R. Foster* und *E. F. Smith*, Am. Soc. **21**, 934 (1899).

[3]) Helv. **1**, 304 (1918).

[4]) B. **34**, 4183 (1901).

[5]) Um die Mitfällung von Rb^+ bei der Phosphatbestimmung zu verhindern, wurde die Hauptmenge des Rb^+ vorher mit Weinsäure und Natriumacetat entfernt.

[6]) Um die Regeneration der Rubidiumsalze mit Weinsäure nicht zu stören.

thiosulfatlösung titriert; diese Messung ergibt die Phosphormonopersäure. Eine zweite Titration nach dem Stehen über Nacht ergibt die Perphosphorsäure. In Unkenntnis der Formel des Salzes der Phosphormonopersäure (vermutlich Rb_2HPO_5) sind die Tabellen für die freien Säuren berechnet. Die cm³ Thiosulfatlösung sind vermindert um den Jodwert des Chromats, und umgerechnet auf 0,1-n.

Die erste Versuchsserie ist dem Einfluss der Stromdichte gewidmet. Bei den Versuchen 1—9 und 7a der Tabelle 1 diente der Tiegel als Anode, bei den Versuchen 10 und 11 der Platindraht.

Tabelle 1.

No.	Zeit	Temp.	g Cu	Anodische Stromdichte Amp./cm²	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %		Stoffausbeute g/5 cm³	
					sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$
2	60′	−2°	0,2339	0,020	2,51	1,47	4,29	2,00	0,0143	0,0142
3	60′	+1°	0,3796	0,031	11,77	3,41	9,85	2,85	0,0671	0,0330
5	30′	−1°	0,3262	0,053	12,28	4,07	11,96	3,97	0,0700	0,0395
7	30′	+1°	0,4130	0,067	22,86	10,48	17,59	8,07	0,1303	0,1017
8	30′	+4°	0,5120	0,084	26,47	14,75	16,43	9,16	0,1509	0,1431
9	30′	+24°	0,6260	0,102	22,76	19,33	11,56	9,82	0,1298	0,1876
10	60′	−1°	0,3896	0,673	30,24	11,90	24,67	9,71	0,1724	0,1155
11	60′	+3°	0,5122	0,885	24,85	13,05	15,42	8,08	0,1417	0,1263
7a	30′	—	0,4048	0,066	0,68	15,77	0,53	12,38	—	—

Dieser Versuchsreihe nach ist eine anodische Stromdichte von 0,1 Amp./cm² am vorteilhaftesten für die Darstellung von Perphosphat, das seinerseits eine höhere Temperatur viel besser erträgt als das empfindlichere Salz der Phosphormonopersäure.

Der Versuch 7a unten in Tabelle 1 wurde parallel zu Versuch 7 ausgeführt mit der Abänderung, dass nicht unmittelbar nach der Elektrolyse, sondern erst nach 18-stündigem Stehen titriert wurde. Das Salz der Phosphormonopersäure ist dann fast völlig zersetzt; dafür fand eine Steigerung der Stromausbeute an Perphosphat auf das Anderthalbfache statt, wie der Vergleich der beiden Versuche zeigt. In Wirklichkeit ist vielleicht die Ausbeutesteigerung, die auf Rückbildung von Perphosphat auf Kosten des Salzes der Phosphormonopersäure zurückzuführen ist, nicht ganz so hoch, denn die jodometrische Bestimmung lässt die Grenze zwischen der sofort reagierenden Phosphormonopersäure und der allmählich reagierenden Perphosphorsäure nicht scharf erfassen, so dass bei der sofortigen Jodausscheidung vielleicht ein Teil der Perphosphorsäure mitgemessen wird.

Der Einfluss der Elektrolysendauer ergibt sich aus folgender Versuchsserie mit 0,03 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit dem obigen Elektrolyten:

Tabelle 2.

No.	Zeit	Temp.	g Cu	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g/5 cm^3	
				sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$
12	10′	—1°	0,0763	0,73	0,51	3,04	2,11	0,0042	0,0049
13	20′	—1°	0,1502	1,80	1,07	3,81	2,26	0,0103	0,0104
14	40′	—1°	0,3025	5,11	2,24	5,36	2,35	0,0291	0,0217
15	86′	—1°	0,6500	18,89	19,43	9,24	9,50	0,1077	0,1885
16	120′	0°	0,9059	24,59	33,58	8,63	11,78	0,1402	0,3259
17	135′	+2°	1,0177	27,03	37,95	8,44	11,85	0,1541	0,3683
18	190′	+1°	1,4396	24,90	38,05	5,55	8,40	0,1420	0,3693
19	205′	+1°	1,5306	16,50	35,00	3,43	7,27	0,0941	0,3397

Die zugehörige Fig. 1 zeigt, wie die Stromausbeute an der labilen Phosphormonopersäure schon von der 100sten Minute an sinkt, während die an Perphosphat und die Gesamtstromausbeute erst zwischen 120 und 135 Minuten ihr Maximum erreichen. Die Stoffausbeute an Perphosphat gelangt nach 3 Stunden auf den höchsten Wert.

Der Einfluss der Zusammensetzung des Rubidiumphosphats ergibt sich aus der Tabelle 3, wo unter Aufrechterhaltung der Menge von 1,427 g PO_4'''-Ion in je 5 cm^3 und der Konzentration an Rubidiumfluorid und Rubidiumchromat durch Zugabe von Rubidiumhydroxyd zu Phosphorsäure oder zu einem Rubidiumphosphat das Verhältnis von Base und Säure variiert wurde. Stromdichte ca. 0,037 Amp./cm^2, Temperatur —1° bis + 2°. Elektrolysendauer 1 Stunde.

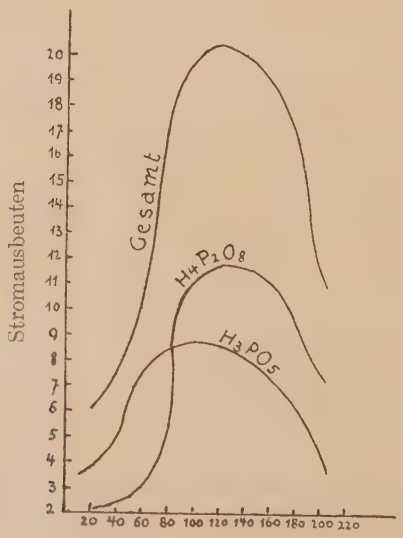

Fig. 1.

Tabelle 3.

No.	Formel des Elektrolyten	g Cu	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g/5 cm^3	
			sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$
20	1 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4297	0,88	4,12	0,65	3,04	0,0050	0,0400
21	1,67 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4344	12,13	19,33	8,87	14,15	0,0692	0,1876
22	1,77 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4178	18,49	25,43	14,07	19,35	0,1054	0,2469
23	1,83 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4479	19,76	22,99	14,02	16,32	0,1127	0,2232
24	1,86 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4324	20,47	21,26	15,05	15,63	0,1167	0,2064
25	2 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4452	24,03	19,74	17,16	14,09	0,1370	0,1916
26	2,25 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4633	20,67	7,63	14,18	5,23	0,1179	0,0740
27	2,5 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4147	3,58	2,03	2,74	1,56	0,0199	0,0197

Das Maximum von Stoff- und Stromausbeute an $Rb_4P_2O_8$ liegt beim Verhältnis 1,77 $Rb^{\cdot}$ auf 1 PO_4''' (abgesehen vom $Rb^{\cdot}$ des Rubidiumfluorids), während beim Kaliumphosphat das Verhältnis 2,6 $K^{\cdot}$ auf 1 PO_4''' am günstigsten ist. Die höchste Ausbeute am Rubidiumsalz der Phosphormonopersäure wird bei der Formel Rb_2HPO_4 erreicht, während beim Kaliumsalz das Verhältnis 1,83 $K^{\cdot}$ auf 1 PO_4''' am meisten Phosphormonopersäure liefert.

Wie aus Kaliumphosphat, so kann man auch aus Rubidiumphosphat ohne Fluoridzusatz Perphosphat darstellen, unter Verwendung alkalireicher Lösungen; doch sind die Ausbeuten, wie Tabelle 4 zeigt, schlecht.

Tabelle 4.

No.	Formel des Elektrolyten	g Cu	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %	
			sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$
30	2 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4574	1,54	3,51	1,07	2,44
31	2,33 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4489	3,83	3,15	2,71	2,23
32	2,5 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$	0,4423	6,43	2,24	4,62	1,61

Wir haben einstweilen keine Erklärung dafür, warum sowohl in Tabelle 3 als in Tabelle 4 die alkalischeren Lösungen mehr Phosphormonopersäure liefern; wenn diese durch Hydrolyse infolge saurer Reaktion entsteht, sollte man das Gegenteil erwarten.

Festes Rubidium-perphosphat. Unter Zusammenfassung sämtlicher Erfahrungen wurde nun ein dreistündiger Versuch mit dem Verhältnis 1,77 $Rb^{\cdot} : PO_4'''$, unter Zusatz von Rubidiumfluorid und Rubidiumchromat, mit 0,1 Amp./cm^2 anodischer Stromdichte angesetzt; 5 cm^3 ergaben

No.	g Cu	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g $Rb_4P_2O_8$
		sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	
33	1,3201	23,43	38,26	5,64	9,21	1,0178

Eine weitere Verbesserung wurde erzielt dadurch, dass die Platinkathode als Rührer rasch rotierte, und durch Wiederholung der dreistündigen Elektrolyse in drei Intervallen. Drei Tage nach dem Schluss der letzten Elektrolyse verbrauchten 5 cm³ des Elektrolyten nach Zusatz von Natriumjodid und verdünnter Schwefelsäure 42,58 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat. Aus derartigen Lösungen schied sich beim Eindunsten im Schwefelsäure-Exsikkator zuerst Rubidiumphosphat ab; dann folgte eine Krystallisation von Rubidium-perphosphat, die bis zur Erreichung des richtigen Sauerstoffgehaltes sechsmal durch Eindunsten im Exsikkator umkrystallisiert wurde.

0,1242 g Subst. gaben 0,1238 g Rb_2SO_4[1])
0,2378 g Subst. verbrauchten 8,89 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, und gaben 0,0986 g $Mg_2P_2O_7$[2])

$Rb_4P_2O_8$	Ber. $Rb^{\cdot}$ 64,28	PO_4 35,71	O 3,01%
	Gef. „ 63,82	„ 35,39	„ 2,99%

Tetra-rubidium-perphosphat wird unter dem Mikroskop als krystallinisch erkannt; es ist sehr leicht löslich und zerfliesslich, und darin liegt die Schwierigkeit seiner Reindarstellung begründet. Die Lösungen sind so dickflüssig, dass die Trennung der Mutterlaugen vom Salz nur schwer gelingt.

4. Ammonium-perphosphat.

Auch über die Darstellung dieses Salzes liegen einige Versuche von *Fr. Fichter* und *Jakob Müller* vor, die wir nun vervollständigt und abgeschlossen haben.

Wir prüften zuerst den Einfluss der Zusammensetzung des Phosphats. 3,3282 g Di-ammonium-orthophosphat, $(NH_4)_2HPO_4$ (= 0,1 Mol), 1,0 g Ammoniumfluorid (0,1 Mol) und 0,008 g Ammoniumchromat werden nach Einstellung der gewünschten Ammoniakkonzentration durch Zugabe von titrierter Ammoniaklösung zu 25 cm³ gelöst und im Platintiegel unter Kühlung mit 0,0321 Amp./cm² anodischer Stromdichte elektrolysiert; die Temperatur betrug $+3^0$ bis $+5^0$.

[1]) PO_4''' wurde entfernt durch Fällung mit Magnesiamixtur und der erste, rubidiumhaltige Niederschlag wurde wiederholt in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt, um sicher alles $Rb^{\cdot}$ in Lösung zu bringen.

[2]) Nach vorheriger Fällung der Hauptmenge des $Rb^{\cdot}$ als Bitartrat.

Tabelle 5.

No.	Formel des Elektrolyten	g Cu	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ a. folg. Tag	Stromausbeute in % H_3PO_5	Stromausbeute in % $H_4P_2O_8$
35	2 $NH_4^{\cdot} : PO_4'''$	1,1869	37,99	51,94	10,17	13,91
36	2,5 $NH_4^{\cdot} : PO_4'''$	1,2404	45,41	86,21	11,63	22,09
37	3 $NH_4^{\cdot} : PO_4'''$	1,2227	21,67	48,97	5,63	12,73
38	3,5 $NH_4^{\cdot} : PO_4'''$	1,2335	5,19	27,26	1,33	7,02

Gegenüber den älteren Beobachtungen sind die Ausbeuten wesentlich besser, namentlich ist günstig die reichliche Bildung von Perphosphat und das Zurücktreten des Salzes der Phosphormonopersäure. Am vorteilhaftesten arbeitet der Elektrolyt mit dem Verhältnis 2,5 $NH_4^{\cdot}$ auf 1 PO_4'''.

Der Einfluss der Stromdichte wurde in der Versuchsreihe der Tabelle 6 ermittelt, wobei jeweils 25 cm^3 einer 1-molaren Lösung mit 2,5 $NH_4^{\cdot}$ auf 1 PO_4''' unter Zusatz von 1 g Ammoniumfluorid und 0,008 g Ammoniumchromat angewandt wurden. Elektrolysendauer eine Stunde, Kühlung mit Eis-Kochsalz.

Tabelle 6.

No.	Temp.	g Cu	Anodische Stromdichte Amp/cm^2	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ a. folg. Tag	Stromausbeute in % H_3PO_5	Stromausbeute in % $H_4P_2O_8$	Stoffausbeute in g auf 25 cm^3 H_3PO_5	Stoffausbeute in g auf 25 cm^3 $H_4P_2O_8$
39	4°	1,2404	0,033	45,40	86,20	11,63	22,09	0,2589	0,8366
40	7°	1,5712	0,042	47,60	90,80	9,63	18,37	0,2715	0,8813
41	9°	2,0255	0,054	57,75	92,75	9,06	14,55	0,3294	0,9002
42	14°	2,4713	0,066	59,01	112,92	7,59	14,52	0,3366	1,0959
43	16°	3,6340	0,070	59,70	110,40	7,20	13,32	0,3405	1,0715
44	18°	3,2668	0,087	62,50	96,40	6,08	9,37	0,3564	0,9356
45	22°	5,0503	0,135	77,80	77,70	4,89	4,89	0,4437	0,7541

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Figur 2 graphisch aufgetragen; der Abfall der Stromausbeute beim Ansteigen der Strom-

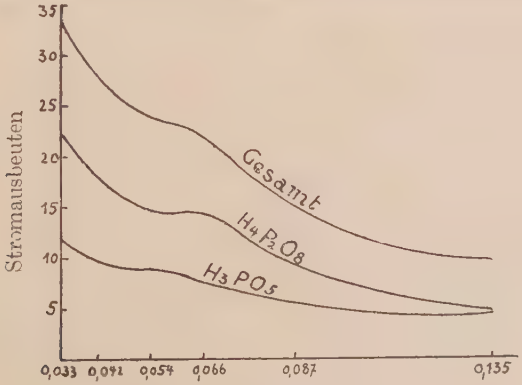

Fig. 2. Stromdichten.

dichte über 0,03 Amp./cm² ist wohl zum Teil auf die unvermeidliche gleichzeitige Temperaturerhöhung zurückzuführen. Die Stoffausbeuten in gr/25 cm³ erreichen bei 0,06 bis 0,07 Amp./cm² ein Maximum für das Perphosphat; sie zeigen, dass Ammonphosphat sich vorzüglich zur elektrochemischen Perphosphatdarstellung eignet.

Man kann die Ausbeuten, namentlich an Tetra-ammonium-perphosphat, noch wesentlich verbessern durch Rühren, wie folgende Parallelversuche mit je 20 cm³ Lösung zeigen, wo N⁰ 46 mit, N⁰ 47 ohne Rühren betrieben wurde:

Tabelle 7.

No.	Temp.	g Cu	Anodische Stromdichte Amp/cm²	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g auf 25 cm³	
				sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$
46	16⁰	2,6227	0,086	68,55	113,15	8,40	13,38	0,3797	1,0742
47	18⁰	2,6136	0,087	51,85	79,20	6,08	9,37	0,2853	0,7482

Der Einfluss der Elektrolysendauer wurde mit je 20 cm³ Elektrolyt unter guter Kühlung und Rührung geprüft; die Temperatur betrug durchweg 14⁰. Wir geben die Stoffausbeuten hier in Prozenten der Theorie, bezogen auf das vorhandene Phosphat-ion; sie erreichen nach 180 Minuten beinahe 100%. Der Verlauf der prozentualen Stoffausbeute ist auch aus Fig. 3 ersichtlich.

Tabelle 8.

No.	Zeit	g Cu	Anodische Stromdichte Amp/cm²	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in %	
				sofort	a. folg. Tag	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$
48	10′	0,4547	0,089	5,07	9,87	3,54	6,90	1,27	4,93
49	30′	1,2050	0,079	32,82	73,92	8,66	19,50	8,20	36,96
50	60′	2,6227	0,086	66,50	110,67	8,06	13,41	16,62	55,34
51	90′	3,6159	0,079	79,51	138,81	6,99	11,92	19,87	67,66
52	120′	4,8081	0,079	88,51	144,16	5,85	9,75	22,12	72,08
53	150′	5,9008	0,077	90,54	150,69	4,88	8,12	22,63	75,35
54	180′	7,0819	0,077	89,75	151,22	4,03	6,79	22,43	75,61

Wie man sieht, eignet sich Ammoniumphosphat besonders deshalb für diese Reaktion, weil relativ viel Perphosphat gegenüber wenig Salz der Phosphormonopersäure entsteht.

Von der Überlegung ausgehend, dass beim Stehen einer frisch elektrolysierten Lösung über Nacht das Salz der Phosphormonopersäure zerfällt, wobei teilweise Phosphat zurück-, teilweise Perphosphat neu gebildet wird, elektrolysierten wir 20 cm³ des obigen Elektrolyten in 3 Intervallen, ähnlich wie es auf S. 325 für Kaliumperphosphat beschrieben worden

ist, mit 0,07 Amp./cm² anodischer Stromdichte, unter Rühren und Kühlen und erhielten nach der dritten Elektrolyse 10,07% Stoffausbeute am Salz der Phosphormonopersäure und 96,87% Stoffausbeute an Perphosphat, zusammen fast 107%. Dieses allzugünstige Resultat ist vermutlich richtig in Bezug auf das Ammonium-perphosphat, $(NH_4)_4P_2O_8$, aber zu hoch in Bezug auf das Salz der Phosphormonopersäure, weil die Lösung Nitrit enthielt, das augenblicklich auf Kaliumjodid einwirkte.

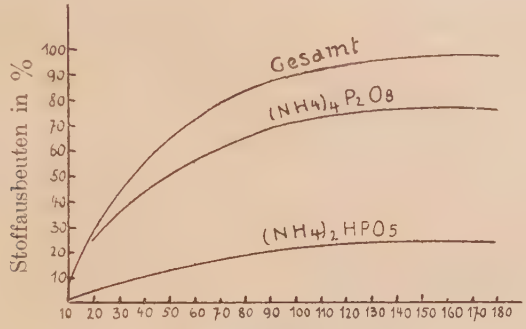

Fig. 3.

Denn das Ammonium-perphosphat weist eine innere Schwäche auf: das Ammonium-ion (oder das hydrolytisch abgespaltene Ammoniak) wird durch das Perphosphat-ion oxydiert. Darum scheiterten alle Versuche, das Ammonium-perphosphat aus den elektrolytisch dargestellten, an dem Salz sehr reichen Lösungen fest auszuscheiden. Im Exsikkator gibt die Lösung zuerst Ozon ab, während Wasserstoffperoxyd nie nachweisbar ist. Später entwickelt die Lösung namentlich beim Rühren mit dem Glasstab geruchlose Sauerstoffbläschen; nach einigen Tagen erscheint ein gasdurchsetzter Krystallbrei. Die Krystalle sind aber im wesentlichen Ammoniumphosphat; die *Schmidlin*'sche Reaktion[1]) auf Phosphormonopersäure, Violettfärbung einer ganz verdünnten schwefelsauren Manganosulfatlösung, tritt mit der frisch elektrolysierten Lösung sehr prompt, mit dem Krystallbrei aber kaum mehr ein. Enthält die zerfallende Ammonium-perphosphatlösung überschüssiges Ammoniak, so lässt sich bald reichlich Nitrit und weniger Nitrat nachweisen; ist sie ammoniak-arm, so entsteht mehr Nitrat als Nitrit.

Über den Verlauf der Zersetzung einer Ammonium-perphosphatlösung, die nach der letzten Elektrolyse einen Tag gestanden

[1]) Die Reaktion wird in saurer Lösung ausgeführt und geht darum auch mit Perphosphaten. Die Violettfärbung kommt von der Bildung von Manganiphosphat, wie wir in Bestätigung der Angaben von *Fichter* und *K. Humpert*, Helv. **9**, 604 (1926) und von *Fichter* und *Bladergroen*, Helv. **10**, 560 (1927) gefunden haben.

hatte, um die Phosphormonopersäure zerfallen zu lassen, orientiert Tabelle 9, wo jedesmal 2 cm³ titriert wurden.

Tabelle 9.

Zeit nach der Elektrolyse, in Tagen	2	3	4	5	6	7	8	9	10
cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$.	13,13	7,79	6,61	6,26	6,06	5,86	5,67	5,62	5,57
g $(NH_4)_4P_2O_8$ in 2 cm^3	0,1721	0,1021	0,0867	0,0821	0,0794	0,0768	0,0743	0,0737	0,0730

Je konzentrierter die Lösung, desto rascher der Zerfall; das erklärt zur Genüge die Untunlichkeit des Einengens bis zur Ausscheidung von festem Salz. Am Anfang befördert vermutlich das noch vorhandene freie Ammoniak (der Elektrolyt enthält 2,5 $NH_4^·$ auf 1 PO_4''', das entstandene Perphosphat aber bindet nur 2 $NH_4^·$ auf 1 PO_4''') den Zerfall.

5. Barium-perphosphat.

Reines Kalium-perphosphat wird in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Bariumchlorid versetzt. Der weisse mikrokrystallinische Niederschlag wurde zuerst mit destilliertem Wasser ausgewaschen, dann mit ganz verdünnter Essigsäure, um allfällig beigemengtes Bariumcarbonat zu entfernen, und endlich wieder mit Wasser; er wurde im Exsikkator getrocknet.

0,5982 g Subst. gaben 0,5225 g $BaSO_4$ und 0,2490 g $Mg_2P_2O_7$
0,3340 g Subst. verbrauchten 12,55 cm^3 $Na_2S_2O_3$ v. Titre 0,09675
0,3057 g Subst. verloren beim Glühen 0,0508 g (H_2O + akt. O.)

$Ba_2P_2O_8 + 4\,H_2O$	Ber. Ba	51,20	PO_4	35,39	O	2,98	H_2O 13,41%
	Gef. „	51,40	„	35,52	„	2,91	„ 13,71%

Das Barium-perphosphat ist in Wasser schwer, in Essigsäure etwas leichter, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich.

6. Zink-perphosphat.

Zinksulfatlösung gibt mit reiner Kalium-perphosphatlösung einen weissen, mikrokrystallinischen Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist. Nach vorsichtigem Auswaschen mit Wasser wird im Exsikkator getrocknet.

0,3265 g Subst. gaben 0,1604 g ZnS und 0,1856 g $Mg_2P_2O_7$
0,1290 g Subst. verbrauchten 6,60 cm^3 $Na_2S_2O_3$ v. Titre 0,09675
0,1821 g Subst. verloren beim Glühen 0,0399 g (H_2O + akt. O)

$Zn_2P_2O_8 + 4\,H_2O$	Ber. Zn	33,30	PO_4	48,38	O	4,07	H_2O 18,33%
	Gef. „	32,96	„	48,51	„	3,96	„ 17,95%

7. Blei-perphosphat.

Dargestellt durch Fällung einer reinen Kalium-perphosphatlösung mit Bleinitrat, bildet das Blei-perphosphat einen schweren, weissen,

mikrokrystallinen Niederschlag, der mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

0,5786 g Subst. gaben 0,5785 g $PbSO_4$ und 0,2141 g $Mg_2P_2O_7$

$Pb_2P_2O_8$ Ber. Pb 68,55 PO_4 31,54%

Gef. „ 68,30 „ 31,58%

Das Bleiperphosphat fällt wasserfrei aus. Es ist in Wasser sehr schwer löslich; durch verdünnte Salpetersäure wird es in der Wärme rasch gelöst.

8. Magnesium- und Mangan-perphosphat.

Magnesiumsulfatlösungen oder „Magnesiamixtur" werden durch Kalium-perphosphatlösungen nicht gefällt; die Reaktion kann zur Untersuchung von Perphosphaten auf einen Gehalt an Phosphaten dienen.

Manganosulfatlösung gibt mit Kalium-perphosphat zunächst einen hellrosafarbenen, fast weissen Niederschlag, der sich bald dunkler färbt und schliesslich braunviolett wird.

Mit dieser, auf Oxydation des Mangano-ions beruhenden Veränderung steht im Zusammenhang die interessante Tatsache, dass die Wirkung des langsam oxydierenden Kalium-perphosphats durch Zusatz von Manganosulfat beschleunigt werden kann. Dies haben wir einerseits durch Oxydation von frisch mit Zinkstaub und Essigsäure reduziertem Leukomalachitgrün[1]) qualitativ ermittelt, andrerseits durch jodometrische Messungen quantitativ geprüft. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuche parallel angesetzt: Lösung I enthielt auf 1 Mol $K_4P_2O_8$ 2 Mol H_2SO_4 und überschüssiges Kaliumjodid, Lösung II dieselben Stoffe unter Zusatz von 0,005 Mol Manganosulfat. Wir stellen den Gesamtverbrauch an Thiosulfat in den beiden Parallelversuchen einander gegenüber:

Tabelle 10.

Zeit in Minuten cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	5	20	40	70	220	280	500	1420
Lösung I	0,65	1,75	3,30	4,90	8,88	9,95	11,55	16,55
Lösung II	0,70	2,10	3,75	5,55	10,45	11,70	13,55	19,10
Differenz	0,05	0,35	0,45	0,65	1,57	1,75	2,00	2,55

Das Vorauseilen der manganosalzhaltigen Mischung ist regelmässig verfolgbar.

Analoge Versuche über die Oxydation von Leukomalachitgrün bei Gegenwart anderer Metallsalze ergaben eine gewisse katalytische Wirkung bei Ferrosalzen, Nickelsalzen und Bleisalzen, während sich Kupfer- und Kobaltsalze als untätig erwiesen.

[1]) Auf Vorschlag von Prof. Dr. *P. Ruggli*, dem wir hier für seinen vorzüglichen Rat danken möchten.

9. *Silber-perphosphat(?).*

Der Zusatz einer Spur von Silbernitrat katalysiert die Oxydationswirkung des Kalium-perphosphats in viel höherem Masse als irgend eines der im Abschnitt 8 genannten Salze; es erweist sich beim Perphosphat als ebenso wirksam wie bei den Persulfaten[1]). So wird beispielsweise schwefelsaure Indigolösung von Kalium-perphosphat nur langsam entfärbt, der Zusatz einer Spur von Silbernitrat aber veranlasst schon bei gelindem Erwärmen prompte Bleichung. Die Oxydation von Leukomalachitgrün verläuft unter dem Einfluss von Silbernitrat augenblicklich. Alle Versuche, die Geschwindigkeit der katalytisch beschleunigten Oxydation z. B. von arseniger Säure zu messen, sind wegen der überaus grossen Schnelligkeit gescheitert.

Fällt man eine Perphosphatlösung, z. B. Ammonium-perphosphat, mit Silbernitrat, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich aber unverzüglich unter Entwicklung von Sauerstoff verfärbt und bald rein gelb ist[2]). Diese Veränderlichkeit ist der Grund für die katalytische Beschleunigung der Oxydationswirkung der Perphosphate.

Arbeitet man aber bei tiefer Temperatur, so lässt sich der unbeständige Niederschlag fassen.

Berechnete Mengen neutraler 0,1-normaler Silbernitratlösung und Kalium-perphosphatlösung, die bis zum beginnenden Gefrieren abgekühlt waren, werden zusammengegossen, der schwarzbraune Niederschlag sofort in einer vorgekühlten Porzellannutsche scharf abgesaugt, und ungewogen in einem Becherglas mit Wasser zusammengebracht. Dort setzt nun unverzüglich der Zerfall ein, der unter Annahme der Existenz von Silberperphosphat nach

$$3\,Ag_4P_2O_8 + 3\,H_2O = 4\,Ag_3PO_4 + 2\,H_3PO_4 + 3\,O,$$

zur Bildung des eigelben Silber-orthophosphats führt. Der Niederschlag von Silber-orthophosphat wurde im Glasfiltertiegel abgesaugt, gewaschen und gewogen; im Filtrat wurde die freie Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Auf 0,3245 g Ag_3PO_4 wurden erhalten 0,0431 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber. auf 2 Mol Ag_3PO_4 (0,3248 g) 1 Mol H_3PO_4 =	0,0380 g
Gef.	0,0379 g

Das Ergebnis dieser Analyse spricht für das Vorliegen von Silberperphosphat.

[1]) *H. Marshall*, Ch. N. **83**, 76 (1901); C. **1901**, I 559.

[2]) *Fr. Fichter* und *J. Müller*, Helv. **1**, 299 (1918). *J. Schmidlin* und *P. Massini*, geben dieselbe Reaktion für Phosphormonopersäure an; offenbar verhalten sich H_3PO_5 und $H_4P_2O_8$ gegen Silbernitrat ganz ähnlich. Das wäre leicht verständlich, wenn der Niederschlag Silberperoxyd ist oder solches enthält.

Vita.

Ich, *Ernst Gutzwiller*, von Therwil, wurde als Sohn des Herbert Gutzwiller, Postangestellter, und dessen Gattin Marie, geb. Dunkel am 3. September 1903 in Binningen geboren. In Binningen besuchte ich die Primarschule, dann die Bezirksschule in Therwil und schliesslich die obere Realschule in Basel, wo ich mir im Herbst 1922 das Reifezeugnis erwarb. Darauf immatrikulierte ich mich an der Universität Basel.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter begann ich an der Anstalt für anorganische Chemie meine Studien und trat nach Ablegung des anorganischen und physikalisch-chemischen Vorexamens im Juli 1924 in die Anstalt für organische Chemie ein. Dort war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und bestand im Juni 1925 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Sommersemester 1924 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Fichter, ebenso im Wintersemester 1925/26.

Die vorliegende Arbeit begann ich Anfang Juni 1925 unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter. Sie wurde im Oktober 1926 zum Abschluss gebracht.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich hiemit für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, bin ich, sowohl für die trefflichen Ratschläge inbezug auf die vorliegende Arbeit, wie auch für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen, zu grossem Dank verpflichtet.